

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-18379

(P2002-18379A)

(43)公開日 平成14年1月22日 (2002.1.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク ⁷ (参考)
B 08 B 7/04		B 08 B 7/04	Z 3 B 1 1 6
3/04		3/04	Z 3 B 2 0 1
3/08		3/08	Z
3/10		3/10	Z
H 01 L 21/304	6 4 2	H 01 L 21/304	6 4 2 A

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 10 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2000-202206(P2000-202206)

(71)出願人 000002369

セイコーホーリング株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(22)出願日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(72)発明者 春日 博文

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーホーリング株式会社内

(72)発明者 鈴木 克己

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーホーリング株式会社内

(74)代理人 100095728

弁理士 上柳 雅善 (外1名)

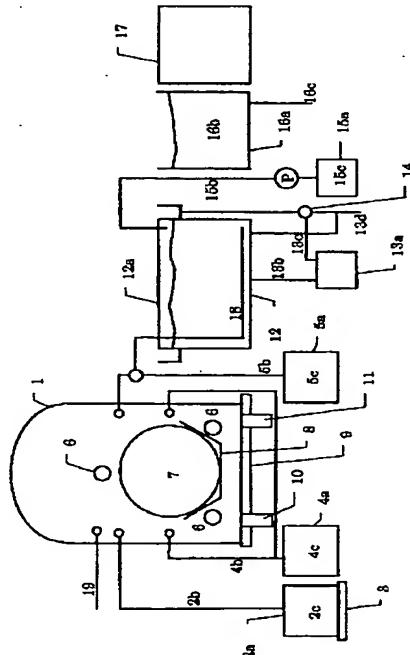
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 薄膜剥離方法、薄膜剥離装置及び電子デバイスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 薄膜プロセス基板に用いられ、工程処理後に基板から剥離する必要のある薄膜、特にフォトレジストであるが、それらの多くは変質、または難除去物が付着しており除去しづらい。剥離には高温、高濃度の高価な薬液を大量に、またO₂アッシングのような消費電力の大きい装置を必要としていた。

【解決手段】 オゾンガスと水蒸気と紫外線を該基板に照射した後、オゾン水または純水リーンで仕上げ洗浄することで、剥離不可能であった薄膜を高品質で剥離可能とした。また、無機を含む難除去薄膜には希薄薬液の噴霧、または湿式洗浄で対応し、低エネルギー、薬液削減、安価な剥離工程を達成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理すべき基板の表面に紫外線を照射しながら、オゾンガス及び水蒸気を供給することにより、基板表面から薄膜を剥離する工程を有することを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項2】 処理すべき基板の表面に紫外線を照射しながら、オゾンガス及び／又は水蒸気を供給することにより、基板表面から薄膜を剥離する第1の工程と、基板表面をオゾン水又は純水により洗浄する第2の工程と、をこの順に有することを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の薄膜剥離方法において、180nm～400nmの波長を有する紫外線を照射することを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項4】 請求項2に記載の薄膜剥離方法において、第1の工程の前又は後に、第1の薬液を基板表面に噴霧する第3の工程をさらに有することを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項5】 請求項2に記載の薄膜剥離方法において、第1の工程と第2の工程の間に、基板表面を第2の薬液で洗浄する第4の工程をさらに有することを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項6】 請求項4に記載の薄膜剥離方法において、第1の工程と第2の工程の間に、基板表面を第2の薬液で洗浄する第4の工程をさらに有することを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項7】 請求項4又は6に記載の薄膜剥離方法において、第1の工程及び／又は第3の工程を、基板を室温以上250°C以下の温度に加熱した状態で行なうことを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項8】 請求項7に記載の薄膜剥離方法において、前記温度が40°C以上であることを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項9】 請求項4、6、7又は8に記載の薄膜剥離方法において、第1の工程及び／又は第3の工程を、基板を外気より隔離した状態で行なうことを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項10】 請求項9に記載の薄膜剥離方法において、第1の工程及び／又は第3の工程を、1気圧以上3気圧以下の圧力雰囲気下で行なうことを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項11】 請求項4乃至10のいずれかに記載の薄膜剥離方法において、前記第1の薬液又は前記第2の薬液が、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩並びにアミノポリカルボン酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種類又は2種類以上の薬液であることを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項12】 請求項11記載の薄膜剥離方法において、前記第1の薬液又は前記第2の薬液の濃度が0.01～10wt%であることを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項13】 請求項2乃至12のいずれかに記載の薄膜剥離方法において、前記オゾン水には、カルボン酸類、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩、並びにアミノポリカルボン酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種類または2種類以上の薬液が含まれていることを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項14】 請求項13記載の薄膜剥離方法において、前記オゾン水に含まれている薬液の濃度が、0.01～1wt%であることを特徴とする薄膜剥離方法。

10 【請求項15】 請求項9乃至14のいずれかに記載の薄膜剥離方法において、第1の工程を実施後、基板を外気に取出す工程において、使用したオゾンガスを紫外線により分解して無害化することを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項16】 請求項2乃至15のいずれかに記載の薄膜剥離方法において、オゾン水の温度が室温であり、かつ、オゾン水に含まれるオゾンの濃度が60ppm以上であることを特徴とする薄膜剥離方法。

20 【請求項17】 請求項16に記載の薄膜剥離方法において、前記オゾン水には酢酸が0.01～1wt%含まれていることを特徴とする薄膜剥離方法。

【請求項18】 基板表面から薄膜を剥離することのできる薄膜剥離装置であって、処理すべき基板を処理するための密閉洗浄釜であって、基板を外気と遮断可能で、基板を出し入れ可能で、基板を室温以上に加熱可能で、基板に水蒸気、オゾンガス及び／又は薬液霧を供給可能で、基板に紫外線照射可能な密閉洗浄釜と、少なくとも1槽以上の洗浄槽と、を備えたことを特徴とする薄膜剥離装置。

30 【請求項19】 請求項18に記載の薄膜剥離装置において、複数枚の基板を同時に処理できるバッチ処理形態を可能とする基板保持機構を、備えたことを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項20】 請求項18に記載の薄膜剥離装置において、前記紫外線照射手段には少なくとも1本以上の高圧水銀灯が含まれていることを特徴とする薄膜剥離装置。

40 【請求項21】 請求項18に記載の薄膜剥離装置において、前記洗浄槽には、1～120ppmのオゾンガスを溶解させた室温オゾン水を供給することができるオゾン水製造装置が接続されていることを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項22】 請求項21記載の薄膜剥離装置において、前記洗浄槽にオゾン水を循環するための循環装置を、さらに備えていることを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項23】 請求項18に記載の薄膜剥離装置において、前記洗浄槽には、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩並びにアミノポリカルボン酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種類または2種類以上の薬液が添加された水溶液を供給することができる薬液供給装置

が付属していることを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項24】請求項21～23のいずれかに記載の薄膜剥離装置において、前記洗浄槽を密閉する密閉装置を備えていることを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項25】請求項21乃至24のいずれかに記載の薄膜剥離装置において、前記洗浄槽内にオゾンガスをバーピングするバーピング装置をさらに備えたことを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項26】請求項18に記載の薄膜剥離装置において、前記洗浄槽には、オゾン水を使用する洗浄槽と、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩並びにアミノポリカルボン酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種類または2種類以上の薬液を使用する洗浄槽と、が含まれることを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項27】請求項18～26のいずれかに記載された薄膜剥離装置において、前記密閉洗浄釜の内面は、紫外線を効率よく反射させるための表面処理が施されていることを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項28】請求項27記載の薄膜剥離装置において、前記密閉洗浄釜の内面は、紫外線を効率よく反射させるための鏡面処理が施されていることを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項29】請求項18～28のいずれかに記載された薄膜剥離装置において、前記密閉洗浄釜は、オゾンガスと水蒸気とを同一のノズルから噴霧させるノズルを備えたことを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項30】請求項18～29のいずれかに記載された薄膜剥離装置において、前記密閉洗浄釜を加圧する加圧手段をさらに備えていることを特徴とする薄膜剥離装置。

【請求項31】請求項1乃至17のいずれかに記載の薄膜剥離方法によって、基材表面に形成された薄膜を剥離する工程を有することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被洗浄物の表面の薄膜剥離方法及び薄膜剥離装置に関する。また、本発明は、このような薄膜剥離方法を工程の一部として有する電子デバイスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体、実装基板に限らず、薄膜処理工程は非常に重要な工程となっている。薄膜は例えはフォト工程等に多用されているが、工程終了後それら基板から薄膜を剥離する必要がある。しかしながら、工程終了後のフォトレジスト等は、エッチングやイオンインプラ等で変質しており、また高精細のパターンを要求される半導体ではパターン側壁に有機と無機の化合、混合物（側壁ポリマー）を堆積させることも行われ、大変除去しづらい。そのフォトレジストや側壁ポリマーを薄膜を

除去するための方法としては、真空ドライ処理のO₂アッティングや、熱硫酸剥離、有機剥離液などが多用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、薬液を用いた洗浄方法の場合には、薬液そのものが非常に高価であるという問題点がある。また、環境に対して公害を発生したり、人体に悪影響を与えるする有害物質を大量に使用したり、大量に発生する排液や排気の処理に特別の配慮が必要となる。

【0004】プラズマを用いた剥離方法の場合には、安定したプラズマを発生させる放電の制御や電極設備に特別な装置が必要となり、装置全体が複雑となりコスト高となったり、均一な放電を得ることが困難なため、薄膜除去にむらが生じたり、剥離した異物が基板上に再付着し、再汚染しまうなどの問題がある。

【0005】オゾンガス及び水蒸気を用いた剥離装置としては、例えば特開平5-304126号公報や特開平11-219926号公報に、水蒸気、オゾン及び添加物のプロセスによる薄膜除去装置やプロセスが開示されている。

しかしながら、開示されている装置やプロセスでは、有機物の剥離は可能でも無機物の剥離は困難である。また、有機物でもイオンインプラ等により変質した有機物は全く剥離することはできない、たとえ剥離することができても剥離レートが非常に遅いといった問題点がある。また、特開平5-259139号公報には、水蒸気、オゾン及び紫外線による洗浄装置が開示されている。しかしながら、この装置は枚葉処理を前提で考えられており、大量量産には向きな形態であると同時に、ごく限られた有機物しか剥離することができないと言った問題点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は上述した問題点を解消するためになされたものであり、その目的とする所は、人体・環境に与える影響が少なく、しかも低コストで、被洗浄物表面から種々の薄膜を速いレートで除去する薄膜剥離方法及び装置、並びに薄膜剥離方法を工程の一部として有する電子デバイスの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】（1）本発明の薄膜剥離方法は、処理すべき基板の表面に紫外線を照射しながら、オゾンガス及び水蒸気を供給することにより、基板表面から薄膜を剥離する工程を有することを特徴とする。

【0008】このため、紫外線の照射により基板表面の薄膜における有機物の結合を切断するとともに、その有機膜をオゾンガス及び水蒸気により分解処理することができる。したがって、人体・環境に与える影響が少なく、効率よく低コストで、被洗浄物表面から種々の薄膜

を速いレートで除去することができる。

【0009】水蒸気は水蒸気発生室内で水を過熱することにより発生させることができる。オゾンガスは、オゾンガス発生装置で発生させることができる。

【0010】(2) 本発明の薄膜剥離方法は、処理すべき基板の表面に紫外線を照射しながら、オゾンガス及び／又は水蒸気を供給することにより、基板表面から薄膜を剥離する第1の工程と、基板表面をオゾン水又は純水により洗浄する第2の工程と、をこの順に有することを特徴とする。

【0011】このため、紫外線の照射により基板表面の薄膜における有機物の結合を切断するとともに、その有機膜をオゾンガス及び／または水蒸気により分解処理することができる。したがって、人体・環境に与える影響が少なく、効率よく低成本で、被洗浄物表面から種々の薄膜を速いレートで除去することができる。

【0012】より効果的に該基板表面の薄膜除去を行うには、該基板を水の沸点以上に過熱し、水蒸気とともに紫外線を該基板表面に均一に照射することが好ましい。紫外線を該基板表面に照射することにより、薄膜内の有機物の種々の化学結合が切断され、薄膜の分解作用が促進される。しかも、薄膜表面が改質されて親水性を呈するようになる。このため水蒸気が薄膜表面に吸着されやすくなり、この結果薄膜の分解反応が迅速に進むとともに、水蒸気が該基板表面全体にわたって吸着されるので、薄膜の分解反応が被洗浄物全体にわたって均一に起こる。

【0013】(3) 上記(1)又は(2)の薄膜剥離方法においては、180nm～400nmの波長を有する紫外線を照射することが好ましい。有機物の分解を促進するとともに、照射距離、水蒸気での吸収等の問題を少なくするためである。

【0014】(4) 上記(2)の薄膜剥離方法においては、第1の工程の前又は後に、第1の薬液を基板表面に噴霧する第3の工程をさらに有することが好ましい。半導体ではドライエッティングの際にパターン側壁に有機と無機の化合、混合物(側壁ポリマー)を堆積させることができ、それを除去する際にはオゾンガスや水蒸気、紫外線以外に無機有機の化合、混合物を除去する薬液が必要になる。基板が加熱された前記のオゾンガス、水蒸気、紫外線処理時に、側壁ポリマー除去する薬液を噴霧することで、加熱エネルギーも有効に作用させることができる。また側壁ポリマーの組成、堆積厚みなどにより、オゾンガス、水蒸気、紫外線処理の前工程か後工程のどちらで処置するかを選定できる。

【0015】(5) 上記(2)の薄膜剥離方法においては、第1の工程と第2の工程の間に、基板表面を第2の薬液で洗浄する第4の工程をさらに有することが好ましい。側壁ポリマーは、薬液の浸漬洗浄やスピニ洗浄でも除去できる。

【0016】(6) 上記(4)の薄膜剥離方法においては、第1の工程と第2の工程の間に、基板表面を第2の薬液で洗浄する第4の工程をさらに有することが好ましい。

【0017】薄膜の種類に応じて薬液を適宜選択すると薄膜除去洗浄をより効果的に行なうことができるためである。これにより、効果的に該基板表面全体を均一に除去することができる。上記方法を実施後、続いて、該基板をオゾン水などの機能水で洗浄、リンス処理を行い乾燥して工程は終了となる。

【0018】(7) 上記(4)又は(6)の薄膜剥離方法においては、第1の工程及び／又は第3の工程を、基板を室温以上250°C以下の温度に加熱した状態で行なうことが好ましい。

【0019】(8) 上記(7)の薄膜剥離方法においては、前記温度が40°C以上であることが好ましく、80°C以上がより好ましく、110°C以上がさらに好ましい。

【0020】(9) 上記(4)、(6)、(7)又は(8)の薄膜剥離方法においては、第1の工程及び／又は第3の工程を、基板を外気より隔離した状態で行なうことが好ましい。

【0021】(10) 上記(9)の薄膜剥離方法においては、第1の工程及び／又は第3の工程を、1気圧以上3気圧以下の圧力雰囲気下で行なうことが好ましい。

【0022】このように、薄膜剥離処理を加熱・加圧雰囲気で行なうことにより、基板表面の薄膜に薬液やオゾンガス等が浸透し、薄膜の分解反応がより迅速に進むので、より効率的に薄膜剥離が可能となる。

【0023】(11) 上記(4)乃至(10)のいずれかの薄膜剥離方法においては、前記第1の薬液又は前記第2の薬液が、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩並びにアミノポリカルボン酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種類又は2種類以上の薬液であることが好ましい。

【0024】(12) 上記(11)の薄膜剥離方法においては、前記第1の薬液又は前記第2の薬液の濃度が0.001～1wt%であることが好ましく、0.01～1wt%であることがより好ましい。

【0025】(13) 上記(2)乃至(12)のいずれかの薄膜剥離方法においては、前記オゾン水には、カルボン酸類、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩、並びにアミノポリカルボン酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種類または2種類以上の薬液が含まれていることが好ましい。

【0026】(14) 上記(13)の薄膜剥離方法においては、前記オゾン水に含まれている薬液の濃度が0.001～1wt%であることが好ましい。

【0027】(15) 上記(9)乃至(14)のいずれかの薄膜剥離方法においては、第1の工程を実施後、基

板を外気に取出す工程において、使用したオゾンガスを紫外線により分解して無害化することができる。

【0028】(16) 上記(2)乃至(15)のいずれかに記載の薄膜剥離方法においては、オゾン水の温度が室温であり、かつ、オゾン水に含まれるオゾンの濃度が60 ppm以上であることが好ましく、80 ppm以上であることがより好ましく、100 ppm以上であることがさらに好ましい。

【0029】(17) 上記(16)に記載の薄膜剥離方法においては、前記オゾン水には酢酸が0.001~1wt%含まれていることが好ましい。

【0030】(18) 本発明の薄膜剥離装置は、基板表面から薄膜を剥離することのできる薄膜剥離装置であって、処理すべき基板を処理するための密閉洗浄釜であって、基板を外気と遮断可能で、基板を出し入れ可能で、基板を室温以上に加熱可能で、基板に水蒸気、オゾンガス及び/又は薬液霧を供給可能で、基板に紫外線照射可能な密閉洗浄釜と、少なくとも1槽以上の洗浄槽と、を備えたことを特徴とする。

【0031】(19) 上記(18)の薄膜剥離装置においては、複数枚の基板を同時に処理できるバッチ処理形態を可能とする基板保持機構を、備えることが好ましい。枚葉処理で行う装置と比較してスループットを高くすることができるからである。被洗浄物の間隔はハーフピッチ処理が可能であり、通常ピッチよりも効果的に被洗浄物の処理を行うことができる。

【0032】(20) 上記(18)の薄膜剥離装置においては、前記紫外線照射手段には少なくとも1本以上の高圧水銀灯が含まれていることが好ましい。

【0033】(21) 上記(18)の薄膜剥離装置においては、前記洗浄槽には、1~120 ppmのオゾンガスを溶解させた室温オゾン水を供給することができるオゾン水製造装置が接続されていることが好ましい。

【0034】(22) 上記(21)の薄膜剥離装置においては、前記洗浄槽にオゾン水を循環するための循環装置を、さらに備えていることが好ましい。オゾン水を循環することにより、オゾン水自体の濃度を高め、その濃度を維持することができとなり、より効果的に薄膜剥離ができるからである。また常に新しいオゾン水を製造するよりも、超純水や薬液の使用量及び電気使用量を低く抑えることが可能となり、製造コストを安く抑えることができるからである。

【0035】(23) 上記(18)の薄膜剥離装置においては、前記洗浄槽には、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩並びにアミノポリカルボン酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種類または2種類以上の薬液が添加された水溶液を供給することができる薬液供給装置が付属していることが好ましい。

【0036】(24) 上記(21)乃至(23)のいずれかの薄膜剥離装置においては、前記洗浄槽を密閉する

密閉装置を備えていることが好ましい。

【0037】(25) 上記(21)乃至(24)のいずれかの薄膜剥離装置においては、前記洗浄槽内にオゾンガスをバーリングするバーリング装置をさらに備えていることが好ましい。オゾン水の濃度を高めると同時に該基板表面を攪拌する作用が働き、より効果的に薄膜剥離除去を行うことができるからである。バーリング時の泡の大きさは、70μm以下、より好ましくは50μm以下である。オゾンガスをバーリングする際、該洗浄槽を密閉することにより、オゾン水に溶け込んでいるオゾンガスが槽外へ排出されることを防ぐことができるため、オゾン水の濃度低下を最小限に抑えることが可能となり、さらに効果的に薄膜剥離除去を行うことができる。

【0038】(26) 上記(18)の薄膜剥離装置においては、前記洗浄槽には、オゾン水を使用する洗浄槽と、脂肪族ポリカルボン酸及びその塩並びにアミノポリカルボン酸及びその塩からなる群から選ばれた少なくとも1種類または2種類以上の薬液を使用する洗浄槽と、が含まれることが好ましい。

【0039】(27) 上記(18)乃至(26)のいずれかの薄膜剥離装置においては、前記密閉洗浄釜の内面は、紫外線を効率よく反射させるための表面処理が施されていることが好ましい。

【0040】(28) 上記(27)の薄膜剥離装置においては、前記密閉洗浄釜の内面は、紫外線を効率よく反射させるための鏡面処理が施されていることが好ましい。処理形態がバッチ式であることから、密閉洗浄釜において紫外線を効率よく反射する必要があるためである。特に洗浄釜内を鏡面仕上げやエンボス仕上げにすることにより、紫外線の乱反射を効果的に得ることができ、ハーフピッチでも被洗浄物間に紫外線を均一に照射することができる。このため、バッチ処理において効果的に薄膜剥離を行うことができる。

【0041】(29) 上記(18)乃至(28)のいずれかの薄膜剥離装置においては、前記密閉洗浄釜は、オゾンガスと水蒸気とを同一のノズルから噴霧させるノズルを備えたことが好ましい。

【0042】(30) 上記(18)乃至(29)のいずれかの薄膜剥離装置においては、前記密閉洗浄釜を、例えば加圧する加圧手段をさらに備えていることが好ましい。加圧圧力としては、例えば1.0~5.0気圧、好ましくは1.0~3.0気圧、より好ましくは1.0~2.0気圧である。

【0043】(31) 本発明の電子デバイスの製造方法は、上記(1)乃至(17)のいずれかの薄膜剥離方法によって、基材表面に形成された薄膜を剥離する工程を有することを特徴とする。

【0044】除去される薄膜の種類、適応される工程によって、洗浄釜やその後の洗浄槽で使用する薬液の種類や有無、オゾンガスや水蒸気との濃度比率の適正化、オ

ゾン水洗浄の有無など、適正に選択していく。最適な処理工程を選択することができるため、処理時間を短縮することが可能となり、あらゆる工程に適用することができる。このため、人体・環境に問題のある薬液洗浄を大幅に低減することが可能である。また、高コストのプラズマ方式とは異なり、人体・環境にあまり影響を与えることなくコストで該基板表面から薄膜剥離が可能となる。

【0045】

【発明の実施の形態】図1は本発明の薄膜除去装置の好適な実施形態を示す図である。この薄膜除去装置は気密に密閉が可能であり、カセット8に収納された被洗浄物7を内部に収納する洗浄室1、水蒸気を発生させる水蒸気発生室2a、オゾンを発生させるオゾン発生装置5a、オゾン水洗浄槽12、超純水リーン槽16a、乾燥機17等を備えている。

【0046】洗浄室1の内部には、被洗浄物7の上方向に紫外線照射ランプ6が備えられており、その紫外線照射ランプ6から被洗浄物7の表面に、例えば波長254nm及び365nm等の波長が照射されるようになっている。紫外線照射波長は、365nm以下の波長が好ましいが、254nmにピークを持つ紫外線照射ランプを用いることがより好ましい。また、洗浄釜1の下部に排気10及びドレン11が設けられている。また、洗浄釜1の内部は紫外線を効率よく乱反射させるため電解研磨後表面処理が施されている。例えば、Gold EP処理（神鋼パンテック）や石英コーティング等を施すといい。

【0047】洗浄釜1内の温度は150°C以上（より好ましくは180°C以上）が好ましい。洗浄釜1を過熱する方法として、洗浄釜1全体を80～150°Cの温度に過熱するためのホットプレート9を利用する方法と紫外線照射ランプ7から得られる赤外線の輻射熱を利用し被洗浄物そのものを過熱する方法、もしくは洗浄釜1全体を80～150°Cの温度に過熱するホットプレート9と紫外線照射ランプ7からの赤外線の輻射熱を利用し被洗浄物そのものを過熱する両方を利用する方法がある。

【0048】洗浄釜1と水蒸気発生室2aとは、水蒸気供給管2bを介して接続されている。また、水蒸気発生室2aには収納されている超純水2cを20～100°Cの温度に過熱するためのホットプレート3が設置されている。そして、ホットプレート3によって水蒸気発生室2a内の超純水を前記温度に過熱し水蒸気を発生させ、蒸気圧で水蒸気を水蒸気供給管2bを通し洗浄釜1内へ供給するようになっている。また、洗浄釜1にはオゾンガス発生装置5aに流路接続されたオゾンガス供給管5bが接続されている。さらに、洗浄釜1には薬液供給器4aに収納された薬液4cを薬液供給管4bを介して洗浄釜1内へ供給するようになっている。

【0049】オゾン水洗浄槽12は、オゾン水供給装置13aに接続されたオゾン水供給管13bが接続されて

いる。オゾン水洗浄槽は切り替えバルブ14を切り替えることにより、オゾン水を管路13dを経由しオーバーフロー状態に、また管路13cを経由することでオゾン水を循環することができるようになっている。さらに、薬液供給槽15aに収納された薬液15cを薬液注入ポンプにより注入管路15bを介して注入できるようになっている。オゾン水洗浄槽12の底部にはオゾンガスをバーピングできるようオゾンガスバーピング装置18を備えている。オゾンガスがオゾン発生装置5aからオゾンガス供給管5bを介してオゾンガスバーピング装置18に供給される。

【0050】（実施例1）本発明の実施例を図1に示す。薄膜を除去する被洗浄物7は半導体工程で使用されているSi基板で、層間絶縁膜にホールをドライエッチング形成した直後のものである。詳しくはホールが開けられた層間膜はSiO2系で、ホール底にはAl配線があり、またホール内側壁にはCFxと無機系の複合ポリマが付着残存しており、ホール以外の層間膜表面上には反射防止膜（Barc）、またその上にKrFエキシマレジストが残存している状態である。本実施例では、このポリマ、Barc、KrFエキシマレジストを除去することを目的としている。

【0051】図1の洗浄釜1の蓋を開け、Φ8インチのSi基板7を5枚をハーフピッチで立ててセットした。再び蓋を閉め、Si基板7を外気と遮断し、不活性ガス（N₂）19を2L/分で洗浄釜1へ1分流しながら排気10より排気し置換した後、洗浄釜加熱装置9と紫外線照射装置6を作動させながらSi基板7を120°Cに加熱した。今回、紫外線照射装置6は高圧水銀灯3本を用いている。

【0052】Si基板7の温度が120°Cで安定した後、高圧水銀灯を点灯させたままで、オゾンガス濃度325～360g/Nm³のオゾンガス5cをオゾンガス発生装置5aで生成し、オゾンガス供給管路5bを通して流量1L/分で、かつ90%RHの水蒸気2cを2aで生成し水蒸気供給管路2bを通して、50mL/分で洗浄釜1に供給した。この時、排気10を絞り、洗浄釜1内を2.5気圧まで加圧し、そのまま10分保持、Si基板を処理し、続いてオゾンガス5c、水蒸気2cの供給、洗浄釜加熱装置9を止め、不活性ガス19を2L/分で洗浄釜1へ1分流し置換したあと、そのまま1分静止した。この際、紫外線照射装置6は点灯しており、残存オゾンガスを分解した。また基板温度も40°Cまで低下し、取り出せた。洗浄釜1の蓋を開け、Si基板7を取り出した。この時、Si基板7には反射防止膜（Barc）とKrFエキシマレジストはほぼ除去されていたが、その若干の残存物と、ポリマはまだ残存していた。

【0053】次に薬液供給装置15aによりシュウ酸0.01wt%を添加した100ppmオゾン水を満たしたオゾン水洗浄槽12にSi基板7を5枚ハーフピ

ッチにまま、浸漬した。続いて、蓋12aを閉めると共にオゾンガスバブラー18よりオゾンガス濃度325～360g/Nm³のオゾンガス5cのバーリングをし、オゾン水液面上の蓋内に高濃度オゾンガスを充満させた。このことにより、オゾン水からのオゾンガス離脱速度を小さくできた。のまま10分保持し、続いて rins槽16aへSi基板7を移し、10分リーンスし、最後に乾燥機17で乾燥させた。

【0054】処理された基板7をSEMで観察した結果、洗浄釜1で取り出したときに残存していたレジストとBarc残存物、ポリマは完全に除去されていた。洗浄釜1では、強固なレジスト、Barcをほぼ除去できるが、気相処理のため、残存物が生じる。そのため続いて、シュウ酸添加オゾン水で処理することにより、シュウ酸のキレート効果とオゾン水による分解、および洗い流し作用で、レベルの高い除去性能を得ることができた。またホール断面観察でも、ホール（層間膜）自体やホール底のA1配線の腐食も全く観察されなかった。

【0055】また洗浄釜1での処理時間を10分～1分で変化させ、レジスト、及びBarc除去レートを確認したところ、6000A/分であった。

【0056】（実施例2）実施例1では、ポリマの除去は主にオゾン水洗浄槽12に添加したシュウ酸であったが、洗浄釜1で噴霧させることもできる。

【0057】図1の洗浄釜1の蓋を開け、Φ8インチのSi基板7を5枚をハーフピッチで立ててセットした。再び蓋を閉め、Si基板7を外気と遮断し、不活性ガス（N₂）19を2L/分で洗浄釜1へ1分流しながら排気10より排気し置換した後、洗浄釜加熱装置9と紫外線照射装置6を作動させながらSi基板7を120°Cに加熱した。今回、紫外線照射装置6は高圧水銀灯3本を用いている。

【0058】Si基板7の温度が120°Cで安定した後、高圧水銀灯を点灯させたままで、シュウ酸0.01wt%溶液を4bより50mL/分で1分噴霧した。続いて、オゾンガス濃度325～360g/Nm³のオゾンガス5cをオゾンガス発生装置5aで生成し、オゾンガス供給管路5bを通して流量1L/分で、かつ90%RHの水蒸気2cを2aで生成し水蒸気供給管路2bを通して、50mL/分で洗浄釜1に供給した。この時、排気10を絞り、洗浄釜1内を2.5気圧まで加圧し、のまま10分保持、Si基板を処理し、続いてオゾンガス5c、水蒸気2cの供給、洗浄釜加熱装置9を止め、不活性ガス19を2L/分で洗浄釜1へ1分間流し置換したあと、のまま1分静止した。この際、紫外線照射装置6は点灯しており、残存オゾンガスを分解した。また基板温度も40°Cまで低下し、取り出せた。洗浄釜1の蓋を開け、Si基板7を取り出した。この時、Si基板7には反射防止膜（Barc）とKRFエキシマレジストはほぼ除去されていたが、その若干の残存物が存在

していた。しかし実施例1とは異なり、ポリマの残存はなく、シュウ酸噴霧で完全に除去されていた。

【0059】次に薬液供給装置15aにより酢酸0.01wt%を添加した100ppmオゾン水を満たしたオゾン水洗浄槽12にSi基板7を5枚ハーフピッチにまま、浸漬した。続いて、蓋12aを閉めると共にオゾンガスバブラー18よりオゾンガス濃度325～360g/Nm³のオゾンガス5cのバーリングをし、オゾン水液面上の蓋内に高濃度オゾンガスを充満させた。このことにより、オゾン水からのオゾンガス離脱速度を大幅に小さくでき、酢酸のスカベンジャーを添加することで実施例1より更にオゾン濃度維持を高レベルで達成できた。のまま10分保持し、続いて rins槽16aへSi基板7を移し、10分リーンスし、最後に乾燥機17で乾燥させた。

【0060】処理されたSi基板7をSEMで観察した結果、洗浄釜1で取り出したときに残存していたレジストとBarc残存物は完全に除去されていた。ホール断面観察では、ホール（層間膜）自体のダメージは認められなかったものの、ホール底のA1配線には腐食が観察された。

【0061】（実施例3）実施例2において、120°Cに制御していた洗浄釜1内のSi基板7の温度を80°C、40°C、室温に下げ、全く同じ実験を行なったところ、120°Cで6000A/分あったレジスト、及びBarc除去レートが、それぞれ4700A/分、3200A/分、2200A/分となった。また40°C以下では水蒸気の結露による基板処理の不均一性が認められた。ただ、ポリマーの除去性は室温では不十分だったものの40°Cでは良好で、かつA1の腐食も全く無かった。よって、オゾンガス/水蒸気によるレジストとBarcの除去は高温が良いが、シュウ酸によるポリマ除去（A1腐食考慮）は40°Cが良いことがわかった。

【0062】（実施例4）実施例4は、実施例1における洗浄釜1の加圧を行なわなかったことが異なる。常圧のまま処理をしたところ、除去レートは120°Cで3500A/分まで低下した。また、加圧しなかった場合、洗浄釜1やSi基板7の加熱の電力（洗浄釜加熱装置9等）を大きく要することとなった。加圧は、除去の促進とエネルギー削減に効くことがわかった。

【0063】（実施例5）実施例5は、実施例1の紫外線照射ランプが異なる。今回は同じ出力の高圧水銀灯を用いたところ、レジストとBarcの除去性が非常に悪くなり（除去レート500A/分）、かつ不均一となった。ランプに近い部分のみ、除去レートは5000A/分であった。これは低波長がオゾンガスや水蒸気により吸収されたためと考えられる。

【0064】（実施例6）実施例6は、実施例1の洗浄釜1での処理終了（オゾンガスと水蒸気の供給停止、洗浄釜加熱装置の停止）時に、同時に高圧水銀灯も消灯し

たことが異なる。実施例1では1分の不活性ガスの置換と1分の静止でオゾンガスを分解できたが、本実施例では10分以上の不活性ガス置換が必要であった。このことより、紫外線照射を有効に使用することで、スループットを向上できることがわかった。

【0065】(実施例7) 本発明実施例7は、実施例1におけるオゾン水洗浄槽12内のオゾン水濃度を80 ppm、60 ppm、40 ppm、0 ppmと変化させたことが異なる。この時、80～40 ppmまでは残存していたレジスト、Barc、ポリマの残存物は10分の処理で、100 ppmと同様に、完全に除去されていた。ただし0 ppmはわずかの残存があり、洗浄釜の後処理にはオゾン水が必要であることがわかった。

【0066】(実施例8) 半導体工程では、ポリマの付着の少ない工程も多い。インプラレジストでは第3の工程、第4の工程を省略できた。実施例8を以下に示す。

【0067】薄膜を除去する被洗浄物7は半導体工程で使用されているSi基板で、レジスト表面にAsを1E13、1E14、1E15の濃度で打ち込んだものを剥離評価した。

【0068】図1の洗浄釜1の蓋を開け、Φ8インチのSi基板7を52枚をハーフピッチで立ててセットした。再び蓋を閉め、Si基板7を外気と遮断し、不活性ガス(N2)19を2L/分で洗浄釜1へ1分流しながら排気10より排気し置換した後、洗浄釜加熱装置9と紫外線照射装置6を作動させながらSi基板7を120°Cに加熱した。今回、紫外線照射装置6は高圧水銀灯3本を用いている。

【0069】Si基板7の温度が120°Cで安定した後、高圧水銀灯を点灯させたままで、オゾンガス濃度325～360 g/Nm3のオゾンガス5cをオゾンガス発生装置5aで生成し、オゾンガス供給管路5bを通して流量1L/分で、かつ90%RHの水蒸気2cを2aで生成し水蒸気供給管路2bを通して、50mL/分で洗浄釜1に供給した。この時、排気1.0を絞り、洗浄釜1内を2.5気圧まで加圧し、そのまま10分保持、Si基板を処理し、続いてオゾンガス5c、水蒸気2cの供給、洗浄釜加熱装置9を止め、不活性ガス19を2L/分で洗浄釜1へ1分間流し置換したあと、そのまま1分静止した。この際、紫外線照射装置6は点灯しており、残存オゾンガスを分解した。また基板温度も40°Cまで低下し、取り出せた。洗浄釜1の蓋を開け、Si基板7を取り出した。この時レジストは大方残っていた。

【0070】次に何も添加しない100 ppmオゾン水を満たしたオゾン水洗浄槽12にSi基板7を52枚ハーフピッチにまま、浸漬した。続いて、蓋12aを閉めると共にオゾンガスバブラー18よりオゾンガス濃度325～360 g/Nm3のオゾンガス5cのバーリングをし、オゾン水液面上の蓋内に高濃度オゾンガスを充満させた。このことにより、オゾン水からのオゾンガス離

脱速度を小さくできた。このまま10分保持し、続いてリノン槽16aへSi基板7を移し、10分リノンし、最後に乾燥機17で乾燥させた。

【0071】処理された基板7をSEMで観察した結果、洗浄釜1で取り出したときに残存していたレジストは1E13、1E14、1E15の全ての濃度のものについて、完全に除去されていた。

【0072】

【発明の効果】本発明により、薄膜の種類や状態に応じてレシピを作成することにより、より効率的な洗浄工程を選択することができるとともに、この装置1台で全ての薄膜除去を行うことができる。また、以上説明したように構成されかつ作用するので、被洗浄物の表面化の薄膜が迅速にかつ被洗浄物表面均一に除去される。この発明に係る装置及び方法は、例えば半導体デバイスや液晶デバイス、電子デバイスの製造工程において、例えばイオン注入工程後にイオンインプラレジストを除去せたり、従来のプラズマアッティングやSPM処理、有機剥離などの技術に代わるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る、被洗浄物表面からの薄膜除去方法を実施するのに使用される装置の構成の1例を示す模式図である。

【符号の説明】

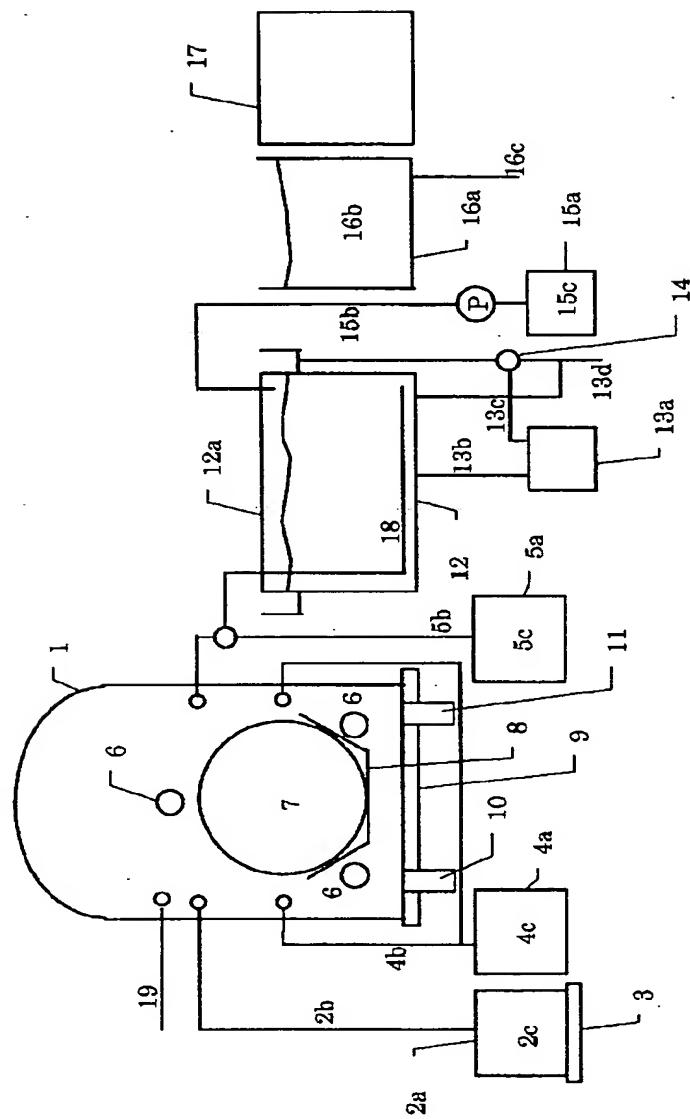
- 1 洗浄釜
- 2a 水蒸気発生装置
- 2b 水蒸気供給管路
- 2c 純水または超純水
- 3 水蒸気発生装置加熱装置
- 30 4a 薬液供給装置
- 4b 薬液供給管路
- 4c 供給薬液
- 5a オゾンガス発生装置
- 5b オゾンガス供給管路
- 5c 供給オゾンガス
- 6 紫外線照射装置
- 7 被洗浄物
- 8 カセット
- 9 洗浄室加熱装置
- 40 10 排気
- 11 ドレン
- 12 オゾン水洗浄槽
- 12a オゾン水洗浄装置蓋
- 13a オゾン水製造装置
- 13b オゾン水供給管路
- 13c オゾン水循環管路
- 13d オゾン水ドレン
- 14 切り替え弁
- 15a 薬液供給装置
- 15b 薬液供給管路

16 a リンス槽
16 b 超純水
17 乾燥機

* 18 オゾンガスバー
19 不活性ガス

*

[図 1]



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ' H 0 1 L 21/304

識別記号
645

F I
H O I L 21/304

テーマコード（参考）

647

(72)発明者 中島 俊貴
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 砂川 強志
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 鈴木 博則
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 村松 真文
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

F ターム(参考) 3B116 AA03 AB01 AB44 BB02 BB82
BB89 BC01 CC01 CC03 CC05
CD11

3B201 AA03 AB01 AB44 BB02 BB13
BB82 BB89 BB92 BB93 BB96
BC01 CB15 CC01 CC11 CC21
CD11